

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-271087

(43)Date of publication of application : 20.10.1995

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/08
G03G 15/09

(21)Application number : 06-088103

(71)Applicant : KAO CORP
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1994

(72)Inventor : SATA SHINICHI
MARUTA MASAYUKI
HIDAKA YASUHIRO
HASHIZUME HIROSHI
NAKAMURA TETSUYA
FUKUYAMA HIROTAKA

(54) FLUIDIZING AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a developer excellent in developing property, trans-ferability and aging stability of them by using inorg. fine particles having a specified particle diameter surface-treated with silicone oil as a fluidizing agent for an electrophotographic toner and adding the particles to an electrophotographic toner.

CONSTITUTION: Inorg. fine particles having 30-100nm average particle diameter of primary particles are treated with silicone oil added by 2-3mg per 1m² surface area of the particles to obtain the objective fluidizing agent. This fluidizing agent is added to the surface of a toner to obtain the objective electrophotographic toner. This toner is used in the objective electrophotographic developing device fitted to an electrophotographic recorder in which an electro-static charge image on an electrostatic charge image carrier is developed with a toner for developing an electrostatic charge image to form a toner image and this toner image is electrostatically transferred to a transfer material by bringing a transfer means into contact with the surface of the carrier through the transfer material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3145562

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-271087

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08			
	9/087			
	15/08	5 0 7 L		

G 0 3 G 9/ 08 3 7 4
3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-88103

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 佐多 晋一
和歌山県和歌山市西浜1130
(72) 発明者 丸田 将幸
大阪府阪南市舞4丁目34-22
(72) 発明者 日高 安啓
和歌山県海南市大野中889-3
(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真トナー用流動化剤、電子写真用トナー、及び電子写真現像装置

(57) 【要約】

【構成】シリコンオイルで処理された、一次粒子の平均粒径が30～100nm以下の無機微粒子であって、該シリコンオイルの添加量が該無機微粒子の表面積当たり2～3mg/m²である電子写真トナー用流動化剤、それが外添されてなる電子写真用トナー、並びに静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用トナーにより現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、上記トナーを用いる電子写真現像装置。

【効果】本発明によると、現像性、転写性及びその経時安定性に優れた現像剤が提供でき、また現像機各部位を劣化させることなく、適正な画像濃度でバックグラウンドの無い高品位な複写画像を長期にわたり安定して得ることができる電子写真現像装置が提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンオイルで処理された、一次粒子の平均粒径が 30 nm 以上 100 nm 以下の無機微粒子であって、該シリコンオイルの添加量が該無機微粒子の表面積当たり 2～3 mg/m² である事を特徴とする電子写真トナー用流動化剤。

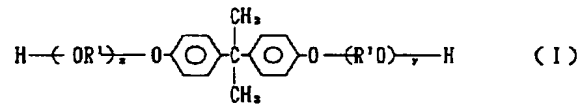
【請求項 2】 少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる平均粒径 20 μm 以下の電子写真用トナーにおいて、請求

* 求項 1 記載の電子写真トナー用流動化剤が該トナー表面に外添されている事を特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 3】 電子写真トナー用流動化剤による被覆率が 30% 以上である事を特徴とする請求項 2 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 結着樹脂として、下記の一般式 (I)

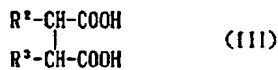
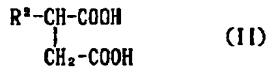
【化 1】



(式中、R¹ は炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、x、y は正の整数であり、各々の平均値の和は 2～16 である。) で示されるジオール成分と、下記の一般式

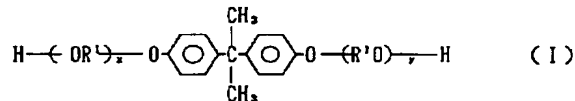
(II) または、(III)

【化 2】



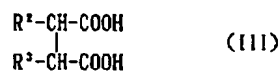
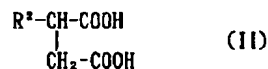
(式中、R²、R³ は、同一もしくは相異なって、炭素数 4～20 のアルキル基もしくはアルケニル基を示す。) で示される 2 価カルボン酸もしくはその無水物を 1～50 モル%、及び、トリメリット酸もしくはその無水物を 10～30 モル% 含有する酸成分とを縮重合せしめて得られるポリエステル樹脂を用いる事を特徴とする請求項 2 又は 3 記載の電子写真用トナー。

※ 30



(式中、R¹ は炭素数 2～4 のアルキレン基を示し、x、y は正の整数であり、各々の平均値の和は 2～16 である。) で示されるジオール成分と、下記の一般式 (II) または、(III)

【化 4】



(式中、R²、R³ は、同一もしくは相異なって、炭素数 4～20 のアルキル基もしくはアルケニル基を示す。) で示される 2 価カルボン酸もしくはその無水物を 1～50 モル%、及び、トリメリット酸もしくはその無水物を 10～30 モル% 含有する酸成分とを縮重合せし

※【請求項 5】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用トナーにより現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いるトナーが、シリコンオイルで処理された一次粒子の平均粒径が 30 nm 以上 100 nm 以下の無機微粒子であって、該シリコンオイルの添加量が該無機微粒子の表面積当たり 2～3 mg/m² であるトナー用流動化剤により外添されている電子写真用トナーである事を特徴とする電子写真現像装置。

【請求項 6】 用いるトナーのトナー用流動化剤による被覆率が 30% 以上である事を特徴とする請求項 5 記載の電子写真現像装置。

【請求項 7】 用いるトナーが、結着樹脂として、下記の一般式 (I)

【化 3】

めて得られるポリエステル樹脂を用いて得られたものである事を特徴とする請求項 5 又は 6 記載の電子写真現像装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー、それに用いられる流動化剤、及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真トナー用流動化剤、電子写真用トナー、及び電子写真現像装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例え

ば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0003】該現像剤に含有されるトナーとしては、正帯電トナーと負帯電トナーとが有り、従来より正帯電性を付与するトナーへの添加剤として、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩等の帯電制御剤や、キャリアに所定の帯電性を付与するコーティング剤等が知られている。一方、負帯電性を付与するものとしては、含金属アゾ染料等の帯電制御剤や無機粉末、有機粉末及び、キャリアのコーティング剤等が知られている。

【0004】そして、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末を混合して使用方法が提案されており、また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている。

【0005】またトナー流動化剤については、疎水化処理を施したシリカ微粒子を用いる事が特開昭48-5782号、特開昭48-47345号、特開昭55-120041号、特開昭59-34539号等の各公報により知られている。具体的には、例えば、シリカ微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

【0006】これらのうち十分な疎水性を示し、且つ、トナーに含有された時に該トナーが優れた転写性を示す疎水化処理剤としては、シリコンオイルが好ましいが、シリコンオイルが高分子物質であるが故に、疎水化処理時にシリカ微粒子は凝集し易く、中にはトナー中に分散後も数10 μ mの凝集体となって残り、画像部に現像され白斑となって画質を悪化させるという欠点を有していた。

【0007】また、シリコンオイルの添加量については、特開昭61-277964号公報等により知られて*

*いるが、シリコンオイルの添加量は、シリカ100重量部当たりA/10 \pm A/20重量部（A：シリカ微粒子の比表面積）と明記されている。このシリコンオイル添加量は、本発明の記述法によれば、シリカに対する表面積当たり、0.5 \sim 1.5mg/m²に匹敵する。しかし、これでは市販されているPPC用紙等の通常の転写紙では、カブリ等が改善されたものとなったが、ハガキ等の厚紙及び、OHPシートを転写紙として用いた場合の「文字の中抜け」の問題点が解決されず、且つ、経時安定性に関する特性も飛躍的向上は成し得ていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の問題点を解決し、現像性、転写性及びその経時安定性に優れたトナー及びそれに用いられる流動化剤を提供し、またそのトナー等を使用することにより、現像機各部位を劣化させることなく、適正な画像濃度でバックグラウンドの無い高品位な複写画像を安定して形成する電子写真現像装置を提供することにある。

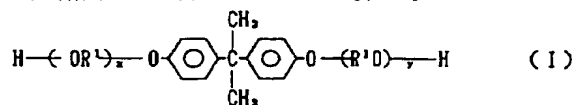
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定粒径の無機微粒子をシリコンオイルで表面処理されたものを、電子写真トナー用流動化剤として電子写真用トナーに用いると、現像性、転写性及びその経時安定性に優れた現像剤が提供でき、またその現像剤を使用することにより、現像機各部位を劣化させることなく、適正な画像濃度でバックグラウンドの無い高品位な複写画像を安定に提供できることを見出した。また、シリコンオイル使用時の問題点（疎水化処理時において、シリカ微粒子は凝集し易く、中にはトナー中に分散後も数十 μ mの凝集体となって残り、画像部に現像され白斑となって画質を悪化させるという欠点）を無機微粒子の粒径を一般に使用される範囲（数nm \sim 20nm）より大きくし、電子写真トナー用流動化剤として使用可能な範囲である100nm以下の範囲にする事で凝集体の量を少なくするとともに、無機微粒子の単位表面積に対するシリコンオイルの添加量を多くできる事を見出し、本発明に到達した。

【0010】更に電子写真用トナーとしての上記に挙げた問題点を解決すべく、検討した結果、無機微粒子の添加量は、トナーを30%以上被覆している事で達成された。また更に、該トナーの結着樹脂として、下記の一般式（1）

【0011】

【化5】

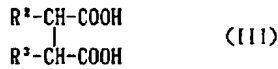
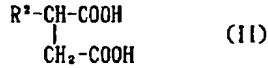


【0012】（式中、R¹ は炭素数2 \sim 4のアルキレン 50 基を示し、x、yは正の整数であり、各々の平均値の和

は2~16である。)で示されるジオール成分と、下記
の一般式(II)または、(III)

【0013】

【化6】



【0014】(式中、 R^2 、 R^3 は、同一もしくは相異
なって、炭素数4~20のアルキル基もしくはアルケ
ニル基を示す。)で示される2価カルボン酸もしくはその
無水物を1~50モル%、及び、トリメリット酸もしく
はその無水物を10~30モル%含有する酸成分とを縮
重合せしめて得られるポリエステル樹脂を用いる事によ
って、他の結着樹脂では得られない靱性の高い樹脂とな
り、長期にわたり無機微粒子がトナー中に埋め込まれ難
く、懸案の経時安定性の課題も容易に達成された。

【0015】即ち、本発明の要旨は、(1)シリコーン
オイルで処理された、一次粒子の平均粒径が30nm以
上100nm以下の無機微粒子であって、該シリコーン
オイルの添加量が該無機微粒子の表面積当たり2~3mg
/m²である事を特徴とする電子写真トナー用流動化
剤、(2)少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる平均
粒径20μm以下の電子写真用トナーにおいて、上記

(1)記載の電子写真トナー用流動化剤が該トナー表面
に外添されている事を特徴とする電子写真用トナー、並
びに(3)静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像
用トナーにより現像してトナー像を形成し、静電荷像担
持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像
を該転写材に静電転写する電子写真記録装置に用いる電
子写真現像装置において、用いるトナーが、シリコーン
オイルで処理された一次粒子の平均粒径が30nm以上
100nm以下の無機微粒子であって、該シリコーンオ
イルの添加量が該無機微粒子の表面積当たり2~3mg
/m²であるトナー用流動化剤により外添されている電
子写真用トナーであることを特徴とする電子写真現像装
置、に関する。

【0016】本発明の電子写真トナー用流動化剤は、シリ
コーンオイルで処理された、一次粒子の平均粒径が3
0nm以上100nm以下の無機微粒子であって、該シリ
コーンオイル添加量が該無機微粒子の表面積当たり2
~3mg/m²である事を特徴とするものである。

【0017】処理に用いるシリコーンオイルとしては、
25℃に於ける粘度が50~10000cSであるジメ
チルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオ
イル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、アルキ
ル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、
ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シ

リコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキ
シ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性
シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、
カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シ
リコーンオイル等が使用できる。

【0018】シリコーンオイルで処理された無機微粒子
の一次粒子の平均粒径は、通常30nm以上100nm
以下、好ましくは30nm以上70nm以下である。こ
の範囲より小さいと、トナーを使用中に無機微粒子がト
ナー中に埋没する傾向があり、その効果が持続しにく
い。この範囲より大きいと、無機微粒子が感光体表面を
傷つけ易い等の弊害が大きくなる傾向がある。なお、こ
こでの平均粒径は、数平均の粒子径である。

【0019】本発明に使用される無機微粒子の粒子径
は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置により測定
可能である。粒子の二次凝集を解離する事は困難である
ため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡によ
り得られる写真より粒径を求めることが最善である。ま
た、別の指標としては、無機微粒子が真比重2.3g/cm³
のシリカの場合、BET比表面積20~80m²/gのものが上記粒子径に相当する。

【0020】本発明の無機微粒子としては、従来より公
知である材料が使用可能である。具体的には、例えば二
酸化珪素(シリカ)、二酸化チタン(チタニア)、酸化
アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリ
ウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が挙げられる。本発明
に好ましく用いられるものとしては、日本アエロジル社
製、MOX80(平均粒径、約30nm)、OX50
(平均粒径、約40nm)及びTT600(平均粒子
径、約40nm)、出光興産社製、IT-PB(平均粒子
径、約40nm)及びIT-PC(平均粒径、約6
0nm)、富士チタン工業社製、TAF110A(平均
粒径、約40~50nm)及びTAF510(平均粒
子径、約40~50nm)等が都合よく使用できる。こ
れらの無機微粒子は、電子写真用トナーとして用いる際
には、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0021】本発明の電子写真トナー用流動化剤は、上
記のシリコーンオイルの添加量が無機微粒子の表面積当
たり、通常2~3mg/m²となるように処理されたも
のである。この範囲より少ないと“文字の中抜け”に対
する効果が小さくなる傾向があり、この範囲より多いと
無機微粒子の凝集性が強くなり、トナー表面に均一に付
着させる事が出来なくなる傾向がある。このような添加
量は、BET比表面積が50m²/gの無機微粒子の場合、
無機微粒子100重量部当たり、10~15重量部
に相当する。

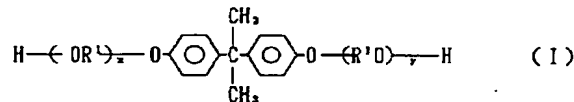
【0022】ここでの無機微粒子の表面積は、BET比
表面積を指すものであり、市販されている窒素吸着によ
るBET比表面積測定装置を用いて測定することがで
き、例えば、(株)島津製作所製流動式比表面積自動測

定装置（フローソープ2300型）などを用いることができる。本発明においては、本発明の流動化剤とともに、表面処理を施さない公知の無機微粒子及び／又は、シリコンオイル以外の疎水化処理剤により表面処理された公知の無機微粒子を1種類以上合わせて使用しても良い。

【0023】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下（通常 $3\sim 20\mu\text{m}$ ）の電子写真用トナーにおいて、上記の流動化剤が該トナー表面に外添されている事の特徴とするものである。

【0024】本発明に使用されるトナーの組成としては、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなるものであり、従来より公知であるものが使用可能である。

【0025】本発明に使用されるトナー用結着樹脂としては、スチレン、クロルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類：エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニル*

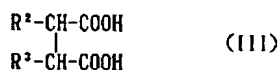
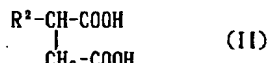


【0029】（式中、 R^1 は炭素数2～4のアルキレン基を示し、 x 、 y は正の整数であり、各々の平均値の和は2～16である。）で示されるジオール成分と、下記

の一般式（II）または、（III）

【0030】

【化8】



【0031】（式中、 R^2 、 R^3 は、同一もしくは相異なって、炭素数4～20のアルキル基もしくはアルケニル基を示す。）で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1～50モル%、及び、トリメリット酸もしくはその無水物を10～30モル%含有する酸成分とを縮

重合せしめて得られるポリエステル樹脂がより好ましい。

【0032】上記の一般式（I）のジオール成分としては、例えばポリオキシプロピレン（2，2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（6）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（16）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等のビスフェノールA系のモノマーが

* エステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類：ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類：ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体が挙げられる。

【0026】また、更に天然及び合成ワックス類、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、石油樹脂等を用いる事ができるが、好ましくはポリエステル樹脂が用いられる。

【0027】ポリエステル樹脂としては、下記の一般式（I）

【0028】

【化7】

挙げられる。

【0033】その他のジオール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、またはそれらのエーテル化ポリヒドロキシル化合物、即ちポリオキシエチレン（10）ソルビトール、ポリオキシエチレン（3）グリセリン、ポリオキシエチレン（4）ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0034】上記の一般式（II）または一般式（III）において、 R^2 、 R^3 は、同一もしくは相異なって、炭素数4～20のアルキル基もしくはアルケニル基を示すが、 R^2 、 R^3 としては、例えば n -ブチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、イソドデシル基、 n -ドデセニル基、等が挙げられる。一般式（II）または一般式（III）で示される2価のカルボン酸もしくはその無水物を具体的に示すと、例えば n -ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソオクチルコハク酸、 n -オクチルコハク酸、 n -ブチルコハク酸等のコハク酸誘導体もしくはその無水物が挙げられる。

【0035】その他の酸成分としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等及び、これらの酸無水物、及びそれらの低級アルキルエステル等の通常のポリエステル樹脂の製造に使用される化合物が挙げられる。

【0036】本発明に使用されるポリエステル樹脂は、

通常、ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180℃～250℃の温度で縮重合する事により製造する事ができる。この際反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用する事ができる。

【0037】また、トナーに使用される着色剤としては、カーボンブラック：C. I. ピグメント・イエロー1、同3、同74、同97、同98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料：C. I. ピグメント・イエロー12、同13、同14、同17等のアセト酢酸アリールアミド系ジアゾ黄色顔料：C. I. ソルベント・イエロー19、同77、同79、C. I. ディスパーサー・イエロー164等の黄色染料：C. I. ピグメント・レッド48、同49：1、同53：1、同57、同57：1、同81、同122、同5等の赤色もしくは紅色顔料：C. I. ソルベント・レッド49、同52、同58、同8等の赤色系染料：C. I. ピグメント・ブルー15：3等の銅フタロシアニン及びその誘導体の青色系染料：C. I. ピグメント・グリーン、同36（フタロシアニン・グリーン）等の緑色顔料等が使用可能である。これらの染料は、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0038】本発明の電子写真用トナーは、帯電制御剤を含有していてもよく、使用できる帯電制御剤としては、負帯電トナー用として、クロム・アゾ錯体染料、鉄アゾ錯体染料、コバルト・アゾ錯体染料、サリチル酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ほう素錯体もしくは塩化合物、ナフトール酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ほう素錯体もしくは塩化合物、ベンジル酸もしくはその誘導体のクロム・亜鉛・アルミニウム・ほう素錯体もしくは塩化合物、長鎖アルキル・カルボン酸塩、長鎖アルキル・スルホン酸塩などの界面活性剤類を、正常電トナー用として、ニグロシン染料及びその誘導体、トリフェニルメタン誘導体、四級アンモニウム塩、四級ホスフォニウム塩、四級ビリジニウム塩、グアニジン塩、アミジン塩等の誘導体等が例示される。

【0039】また、トナー中には、フェライト等の磁性体、導電性調整剤、酸化錫、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化亜鉛等の金属酸化物、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、離型剤等が必要に応じて加えられても良い。

【0040】本発明のトナーの製造方法としては、混練粉砕法、スプレイドライ法、重合法等の従来より公知の製造法が使用可能である。例えば、一般的な例としては、まず樹脂、着色剤、ワックス、帯電制御剤等を公知の混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー或いは1軸または2軸の押出機等で熔融混練し、冷却後、粉砕し、分級すればよい。混練機は連続生産で

きる等の優位性から近年は1軸または2軸の押出機が主流であり、例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

【0041】このようにして得られるトナーの平均粒径は、通常平均粒径20μm以下であり、平均粒径3～20μmが好適である。なお、ここでの平均粒径は、体積平均の粒子径である。

10 【0042】本発明の電子写真用トナーは、前述の流動化剤が該トナー表面に外添されているものである。このような外添処理の方法は、分級したトナーと外添無機微粒子をスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌機等で攪拌混合すれば良く、必要に応じてスタート現像剤用トナーと補給用トナーの使用する外添無機微粒子の種類、添加量を違えても良い。また、攪拌する回転数、混合時間等の混合条件はトナー性能に合わせて適時決定すれば良い。また、無機微粒子は、予め解砕処理を施しておくとも更に良い。

20 【0043】このときの電子写真トナー用流動化剤の被覆率は、通常30%以上、好ましくは30～60%である。この範囲より小さいと「文字の中抜け」の目立つ画像となる傾向がある。但し、本発明において流動化剤として、例えばシリカをトナーに添加した場合、シリカは一部凝集状態でトナー表面に付着する為、実際の被覆率は低くなっている。

【0044】従って、本発明における被覆率fは、次の一般式で算出されたものとする。

30
$$f(\%) = \sqrt{3/2\pi} \times (D \cdot \rho_t) / (d \cdot \rho_s) \times C \times 100$$

（式中、流動化剤の粒径をd、トナーの粒径をDとし、 ρ_t 、 ρ_s はそれぞれトナー、流動化剤の真比重である。またCは流動化剤／トナーの重量比である。）

【0045】また、本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、これらの表面に公知のシリコン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂など、或いはこれらの樹脂の混合物をコーティングしたものも好適に使用できる。

【0046】また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

50 【0047】本発明のトナーは、従来より公知であるコロトロン転写装置を備えた電子写真現像装置を用いてもその転写性は改善できるが、静電荷像担持体表面に転写

材を介し転写手段を当接させトナー像を転写材に静電転写する電子写真現像装置に用いた場合、その効果はとりわけ有効なものとなる。

【0048】以下、図面を参照して本発明に係る電子写真記録装置について説明する。図1は本発明に係る電子写真記録装置の要部構成を一部破断して示す図である。この電子写真記録装置は、感光体1、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及び、クリーニング装置6を有している。

【0049】感光体1は、例えばアルミニウムなどの導電体により形成され、外周面に感光導電材料を塗布して感光層を形成したものである。感光体1は、図示しない駆動伝達機構により図示矢印方向に回転される。この感光体1の周辺に、感光体1の外周面に沿って帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及び、クリーニング装置6がそれぞれ配置されている。

【0050】帯電装置2は、例えば周知のスコトロシ帯電器などによりなり、感光体1の表面を所定電位（例えば-600V）に均一帯電する。露光装置3はLEDヘッドを含んでなり、感光体1の感光面の露光を行って感光体1の感光面に静電潜像を形成するものである。現像装置4は、トナーホッパー41、トナーバック42、供給ローラー43、現像ローラー44、現像ブレード45、支持棒46、板ばね47、支持体48及び、アジテーター49からなる。

【0051】トナーホッパー41は、側面の一部及び、上面を開口した中空の容器であり、内部空間に本発明のトナーを貯留する。このトナーホッパー41の上部開口部41aには、トナーバック42が装着されている。トナーバック42は一面を開口した容器であり、その内部にトナーが充填されるとともに、開口部がシールシートによって封止されている。そしてトナーバック42は、図示の如くトナーホッパー41へと供給するものになっている。

【0052】供給ローラー43は導電性スポンジからなるもので、その一部がトナーホッパー41の内部に位置する状態で、トナーホッパー41の側面の開口部に設置されている。供給ローラー43は、現像ローラー44に当接している。現像ローラー44は、感光体1と供給ローラー43との間に配置されている。現像ローラー44は、感光体1及び供給ローラー43に各々当接している。供給ローラー43及び現像ローラー44は、図示しない回転駆動機構によってそれぞれ図示矢印方向に回転される。供給ローラー43は、トナーホッパー41に貯留されているトナーを担持して現像ローラー44に供給する。現像ローラー44は、供給ローラー43によって供給されるトナーを担持して感光体1の表面に接触させる。

【0053】現像ブレード45は、シリコン樹脂やウレタン樹脂等により形成されている。この現像ブレード

45は、現像ローラー44に平行に配置された円柱状の支持棒46に支持されており、現像ローラー44に当接している。支持棒46は、支持体48に固定された板ばね47によって現像ローラー44側に所定の力（50g/cm～150g/cm程度）で押圧されている。この為、現像ブレード45は、所定の力で現像ローラー44に押圧されている。支持体48は、トナーホッパー41の側壁に固定されている。

【0054】アジテーター49は、図示しない回転駆動機構によってそれぞれ図示矢印方向に回転されており、トナーを攪拌するとともに、トナーを供給ローラー43側に搬送する。

【0055】転写装置5は、感光体1に対して平行に配置された転写ローラー51を有してなる。この転写ローラー51には、図示しない転写電源からトナーの帯電電位とは逆極性で所定電圧値（例えば+1350V）の転写電圧が印加される。そしてこの転写装置5は、感光体1と転写ローラー51との間に挿通された転写紙Pに対して、感光体1に形成されたトナー像を転写するものである。

【0056】一方クリーニング装置6は、クリーニングブレード61、廃トナー収容部62、廃トナーローラー63及び、逆流防止弁64よりなる。クリーニングブレード61は、感光体1に当接して配置され、感光体1に付着しているトナーを掻き落とす。廃トナー収容部62は、クリーニングブレード61によって掻き落とされたトナーを回収する。廃トナーローラー63は、クリーニングブレード61によって掻き落とされたトナーを廃トナー収容部62側へと搬送する。逆流防止弁64は、廃トナー収容部62内のトナーが感光体1側に逆流することを防止する。

【0057】以上のように構成された電子写真現像装置では、次のようにして画像の記録が行われる。即ち、まず感光体1の表面（感光面）は、帯電装置2によって所定の電位（例えば-600V）に帯電される。続いて、帯電されたのちの感光体1の感光面を記録すべき画像に応じて露光装置3によって露光し、感光面に静電潜像を形成する。そして、その感光体1の感光面に形成された静電潜像の現像を現像装置4で行う。

【0058】現像装置4は、トナーホッパーから主として供給ローラー43により供給されるトナーを現像ローラー44に担持し、搬送して感光体1の表面に接触させる。現像ローラー44に担持されたトナーは搬送される際、現像ブレード45によって薄層化されるとともに、所定の極性（ここでは感光体1の帯電電位と同極性であり、負極性）に摩擦帯電される。

【0059】現像ローラー44には、図示しない現像バイアス電源から感光体1の帯電電位と同極性且つ低電位（例えば、-200V）な現像バイアスを印加してあり、静電潜像、現像バイアス及び、トナーの電荷の間の

電界の作用により、感光体1に選択的にトナーを付着させる、即ち、感光体1上の未露光部には、感光体1側が高電位であるためにトナーが付着せず、また露光され除電された部分には、感光体1側が低電位であるためにトナーが付着する。このようにして感光体1の表面に静電潜像に対応するトナー像が形成される。そしてこのトナー像は、転写装置5によって転写紙Pに転写される。

【0060】転写装置5は、画像の記録時においては、転写ローラー51に正極性の転写電圧（例えば、+1350V）が印加されている。感光体1と転写ローラー51との間には転写紙Pが挿通されており、転写ローラー51からは転写紙Pの背面に電荷の注入が行われる。ここで転写紙Pの背面に注入される電荷は正極性であるので、負極性に帯電しているトナーは転写紙P側に引きつけられ、これにより感光体1の表面に形成されたトナー像が転写紙Pに転写される。この後、感光体1の感光面は、転写紙Pが剥離された後、転写されずに残留しているトナーがクリーニング装置6で除去される。

【0061】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが、本発明は勿論これらの実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」と表示するものは、特にこだわりのない限り重量部を表す。

【0062】樹脂製造例（ポリエステル樹脂）

ポリオキシプロピレン（2.2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン700g、フマル酸130g、n-ドデセニル無水コハク酸53.4g、ヒドロキノン0.1gをガラス製1リットル4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデン*

*サー及び窒素導入管を取り付け、電熱マントル中で230℃に昇温せしめ、窒素気流下にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなった時点で酸価を測定（JIS K0070に準拠）すると1.5KOHmg/gであった。更に無水トリメリット酸63.4gを加え約8時間反応させ、酸価が20KOHmg/gになった時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法により軟化温度は120℃であった。

【0063】実施例1～4及び比較例1～5

10 上記で得られたポリエステル樹脂 100部
カーボンブラック 3部
クロム・アゾ錯体 1.5部
低分子量ポリプロピレン・ワックス 1部

【0064】上記組成を予備混合し、120℃に加熱した2軸ニーダーで混練した後冷却し冷却物を機械式粉碎機で2mmのメッシュをパスする程度まで粗粉碎し、次いで風力式粉碎・分級機にて粉碎分級して、平均粒径をコールター・カウンターの重量中位粒径で10.5μmになる様にトナー母体を調製した。

20 【0065】トナー表面に外添する無機微粒子（流動化剤）は、表1に挙げる無機微粒子原体を用いてシリコンオイル等で処理して得られたものである。本発明の流動化剤のトナーへの表面処理は、トナー母体100部に流動化剤を被覆率が30%以上になるように各々1.0部加えて、ヘンシェルミキサーで混合することにより行なった。このようにして画像評価に供されるトナーを調製した。

【0066】

【表1】

	無機微粒子 原 体	BET比表面積 (m ² /g)	粒子径 (nm)	処 理 剤	添加量*) (mg/m ²)
実施例1	二酸化珪素	50	40	シリコンオイル	2.0
実施例2	二酸化珪素	50	40	シリコンオイル	3.0
実施例3	二酸化チタン	35	50	シリコンオイル	3.0
実施例4	酸化アルミニウム	48	40	シリコンオイル	2.0
比較例1	二酸化珪素	50	40	シリコンオイル	1.8
比較例2	二酸化珪素	50	40	シリコンオイル	3.5
比較例3	二酸化珪素	50	40	ヘキサメチルジシラン	2.0
比較例4	二酸化珪素	200	12	シリコンオイル	2.0
比較例5	二酸化珪素	10	110	シリコンオイル	2.0

*) 無機微粒子の表面積当たりの処理剤添加量

【0067】本発明における無機微粒子への表面処理は、以下の様に行なった。

(1) 無機微粒子原体100部を混合槽で攪拌する。

(2) 処理剤を必要量溶媒にて希釈し、混合槽内の無機

微粒子に噴霧する。

(3) 攪拌を続けながら槽内を105℃迄昇温し2時間維持する。

(4) 冷却後取り出す。

【0068】以上のようにして得られた現像剤を用いて、一般に「文字の中抜け」の現象が発生し易いと考えられていた、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させトナー像を転写材に静電転写する電子写真記録装置により、トナー定着画像を下記の如く評価した。結果を表2に示す。なお、「中抜け」とは、図2に*

*示すように、文字等を構成する線の内部において、本来トナーが転写されるべき部分にトナーが転写されておらず、転写材のままの状態になっていることをいう。

【0069】

【表2】

	初期評価			12,000枚後の評価		
	転写状態	画像品位	白ボチ	転写状態	画像品位	白ボチ
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	△～○	○	○
実施例4	○	○	○	△～○	○	○
比較例1	△	○	○	×	○	○
比較例2	○	○	△	○	△	×
比較例3	×	×	△	×	×	△
比較例4	△	○	△	×	△	×
比較例5	○	△	○	○	×	○

【0070】(a) 転写状態：転写の条件等して非常に過酷なOHPシートを通紙して「文字の中抜け」状態を確認した。

○：良好、△：実用可、×：実用不可

(b) 画像品位：感光体カブリ、トナー飛散、ガザツキ等を目視で評価した。

○：良好、△：実用可、×：実用不可

(c) 画像白ボチ：画像部のシリカのダマによる白ボチを目視で評価した。

○：良好、△：実用可、×：実用不可

なお、これらの評価を初期印字時と12,000枚印字※

※後に評価した。

【0071】これらの評価結果から、シリコンオイルで処理された、一次粒子径の平均粒径が30nm以上100nm以下の無機微粒子であって、シリコンオイル添加量が該無機微粒子の表面積当たり、2～3mg/m²である事を特徴とする電子写真トナー用流動化剤が極めて有効で、平均粒径20μm以下の電子写真用トナーにおいて、その無機微粒子を外添させる事で経時的に安定して、転写状態、画像品位がともに優れ、白ボチの無い画像を提供できる事ができた。

【0072】実施例5

スチレン/n-ブチルメタクリレート共重合樹脂 100部
(重量平均分子量=75,000、数平均分子量=20,000、ガラス転移点=65℃)

カーボンブラック

3部

クロム・アゾ錯体

1.5部

低分子量ポリプロピレン・ワックス

1部

【0073】上記組成を予備混合し、120℃に加熱した2軸ローダーで混練した後冷却し冷却物を機械式粉碎機で2mmのメッシュをパスする程度まで粗粉碎し、次いで風力式粉碎・分級機にて粉碎分級して、平均粒径をコールター・カウンターの重量中位粒径で10.5μmになる様にトナー母体を調製した。

【0074】トナー表面に外添する無機微粒子(流動化剤)は、表1に挙げる無機微粒子原体を用いてシリコンオイル等で処理して得られたものである。本発明の流動化剤のトナーへの表面処理は、トナー母体100部に

流動化剤を被覆率が30%以上になるように各々1.0部加えて、ヘンシェルミキサーで混合することにより行なった。このようにして画像評価に供されるトナーを調製した。

【0075】比較例6

上記トナーに比較例4の無機微粒子により表面処理を行った。トナー母体100部に対して、被覆率が30%以上になるように各々1.0部加えて、ヘンシェルミキサーで混合してトナーを調製した。得られたトナーについて上記と同じ評価を行った。表3に記す。

【0076】

* * 【表3】

	初期評価			12,000枚後の評価		
	転写状態	画像品位	白ポチ	転写状態	画像品位	白ポチ
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	△	△	○
比較例6	△	○	△	×	△	×

【0077】結着樹脂としてスチレン／アクリルでも本発明の無機微粒子を用いれば実用上問題はないが、結着樹脂として、一般式（I）で示されるジオール成分と、一般式（II）または、（III）で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1～50モル%、及び、トリメリット酸もしくはその無水物を10～30モル%含有する酸成分とを縮重合せしめて得られるポリエステル樹脂を用いる事で、もっと経時安定性に優れた画像を提供できる事ができた。

【0078】

【発明の効果】本発明の流動化剤、電子写真用トナーを用いると、現像性、転写性及びその経時安定性に優れた現像剤が提供でき、またその現像剤を使用することにより、現像機各部位を劣化させることなく、適正な画像濃度でバックグラウンドの無い高品位な複写画像を長期にわたり安定して得ることができる電子写真現像装置が提供できる。

【0079】より具体的には、次の効果が得られる。

（1）ハガキ等の厚い転写紙やOHPフィルムを用いてもバックグラウンドの無く、「文字の中抜け」等の現象の無いか、または、抑制されている、高品位な画像を与える電子写真用トナー及び電子写真現像装置を提供することができる。

10※（2）感光体等の静電荷像担持体上のカブリを抑制し、その経時安定性、耐久性に優れた電子写真用トナー及び電子写真現像装置を提供することができる。

（3）「文字の中抜け」等の現象の発生し易い、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させトナー像を転写材に静電転写する電子写真記録装置においても長期にわたり「文字の中抜け」等の現象を抑制できる電子写真現像装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る電子写真記録装置の要部構成を一部破断して示した図である。

【図2】図2は、「文字の中抜け」を説明する図である。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 30 P 転写紙
- T トナー

※

【図2】

